

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



Rec'd PCT 25 JAN 2005



(43) 国際公開日  
2004年2月5日 (05.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/011412 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C07C 51/31, 55/12, 55/14, 55/16, 55/02 // B01J 23/30 千305-8565 茨城県 つくば市 東1-1-1 中央第5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009376 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) 国際出願日: 2003年7月24日 (24.07.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-216692 2002年7月25日 (25.07.2002) JP  
特願2002-216841 2002年7月25日 (25.07.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 千100-8921 東京都千代田区霞ヶ関1丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐藤 一彦 (SATO, Kazuhiko) [JP/JP]; 千305-8565 茨城県 つくば市 東1-1-1 中央第5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 碓井 洋子 (USUI, Youko) [JP/JP];
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CARBOXYLIC ACID

(54) 発明の名称: カルボン酸の製造方法

(57) Abstract: A method for producing a carboxylic acid, characterized in that it comprises reacting an oily solution of an alicyclic alcohol with an aqueous solution of hydrogen peroxide in the presence of a catalyst containing a compound of a metal belonging to Group 6 of the Periodic Table in a heterogeneous solution system. The method allows the production of a carboxylic acid from an alicyclic alcohol in a high yield with good efficiency under mild conditions with easy, simple, and safe operations without the need of a solvent removing operation after the completion of the reaction, and the practice of the method is almost free from the adverse effect or the toxicity on the environment or a human body.

(57) 要約: 温和な反応条件下で、脂環式アルコール類からカルボン酸を高収率で得ることができると共に反応操作が簡便で反応終了後の溶媒除去操作を不要とし、かつ環境や人体への影響・毒性がきわめて小さい、脂環式アルコール類と過酸化水素水溶液との反応による安全かつ簡便で効率的なカルボン酸の製造方法を提供する。そのために脂環式アルコール油性溶液と過酸化水素水溶液とを、周期律表第6族金属化合物を含む触媒の存在下、不均一溶液系で反応させる。

BEST AVAILABLE COPY



WO 2004/011412 A1

## 明細書

## カルボン酸の製造方法

## 技術分野

本発明は、可塑剤、潤滑剤、伝熱媒体、誘電媒体、繊維、共重合体、塗料、  
5 界面活性剤、防カビ薬、殺虫剤、接着剤等として化学工業をはじめ、各種の産業  
分野で幅広く用いられる有用な物質であるジエステル、ポリエステル及びポリア  
ミドの合成における重要な中間体であるカルボン酸の製造方法に関し、更に詳し  
くは、脂環式アルコール又は脂環式ケトンと過酸化水素水溶液の反応によるカル  
ボン酸の新規な製造法に関するものである。

## 背景技術

アルコール類を酸化してカルボン酸を製造する方法としては、硝酸（Org.  
Synth., 5, 9-11、Org. Synth., Coll. Vol. 1, 18-20、Compt. Rend., 1919, 168, 1324-  
1326、J. Chem. Soc., 1942, 559-562、J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1985, 1677-  
15 1682）、クロム酸（Org. Synth., Coll. Vol. 4, 19-21）又は過マンガン酸カリウム  
（Chem. Ber., 1908, 41, 575、Chem. Ber., 1922, 55B, 3526-3536）等を酸化剤とし  
て用いる方法が知られているが、これらの方法は、毒性の高い副生物の発生、酸  
化剤の腐食性等の点で環境に与える負荷が大きく、工業的に優れたプロセスとは  
言い難い。

20 これに対して、酸素や過酸化水素は、安価で腐食性がなく、反応後の副生物は  
皆無又は無害な水であるために環境負荷が小さく、工業的に利用するのに優れた  
酸化剤ということができる。

酸素を酸化剤とするアルコール類からカルボン酸を製造する方法としては、触  
媒として白金担持触媒を用いる方法が既に提案されている（Appl. Cat. A, 1996,  
25 135, L7-L11）。

だが、この方法は酸素を加圧下として、反応温度を高温（150℃以上）で行  
わなければならない、しかも得られるカルボン酸の選択率も低く、50％程度に過  
ぎない。

一方、過酸化水素を酸化剤としてカルボン酸を得る方法としては、極性溶媒を

用い、シクロヘキサノールと過酸化水素との均一溶液を予め調製しておき、この均一溶液を周期律表第V I族の金属酸化物等の触媒の存在下で反応させてアジピン酸を製造する方法が提案されている（特開昭54-135720号公報）。

5      しかしながら、この方法によるアジピン酸の収率はせいぜい50%程度と推定され、工業的なカルボン酸の製造方法としては未だ充分なものとはいえず、また過酸化水素水溶液にシクロヘキサノールを溶解させて均一溶液とするために、酢酸やt-ブチルアルコールなどの極性溶媒の使用が不可欠とされていることから、目的生成物であるアジピン酸を単離する際にその除去手段が必要となり、反応操作や装置が煩雑となる上、極性有機溶媒自身の環境及び人体への影響・毒性も指摘されるに至っている。

10      また、ケトン類を酸化してカルボン酸を製造する方法としては、硝酸 (Chem. Ber., 1894, 27, 1542 -1546)が酸化剤として用いられているが、この手法は反応中の爆発の危険性が高く、また反応後には有毒ガスである窒素酸化物が副生する。過マンガン酸カリウムを酸化剤とする反応(J. Chem. Soc., 1956, 4232 -4237)では、反応後に硫酸を用いた後処理が必要であり、操作が危険で煩雑である。硫酸又は過塩素酸存在下、クロム酸(Helv. Chimica Acta., 1948, 31, 422 -426、J. Am. Chem. Soc., 1967, 89, 6691 -6695)を、または超酸化カリウム(Tetrahedron Lett., 1978, 3689 -3690)を酸化剤として用いる方法が知られているが、これらの反応では酸化剤の腐食性、酸又はベンゼン溶媒の使用といった問題点が挙げられる。上記の酸化剤を用いてケトン類からカルボン酸を製造するプロセスは、環境に与える負荷が大きく、工業的に優れた方法とは言い難い。

20      これに対して、酸素や過酸化水素は、安価で腐食性がなく、反応後の副生物は皆無又は無害な水であるために環境負荷が小さく、工業的に利用するのに優れた酸化剤といえることができる。

25      酸素を酸化剤としてケトン類からカルボン酸を製造する方法は既に知られているが(Chem. Ber., 1892, 25, 1271 -1277、Chem. Ber., 1892, 25, 2095 -2102、J. Chem. Soc., 1909, 95, 166 -171、J. Org. Chem., 1965, 30, 3768 -3771)、これらの方法では基質に対して大過剰の強塩基が必要である。また、マンガンやコバルト塩等の金属触媒存在下、酸素を酸化剤としてケトン類からのカルボン酸の生成が報告されて

いる (USP2005183 号明細書、USP2316543 号明細書、特開平 13-213841、WOP2001-87815 号明細書) が、これらの方法では溶媒量の酢酸を用いないと、カルボン酸が得られない。さらに、鉄又はバナジウム触媒を用いて酸素酸化を行った場合(J. Org. Chem., 1983, 48, 1133 -1135、J. Org. Chem., 1993, 58, 5663 -5665)、ケ  
5 トンの  $\alpha$  位に電子供与性置換基が結合していないと転化率が低い。さらに鉄触媒を用いる反応ではベンゼン溶媒が必要である。

一方、過酸化水素を酸化剤としてカルボン酸を得る方法としては、周期律表第 3 族や 13 族の金属化合物を触媒量用いる方法が提案されているが(WOP 20  
00-53593 明細書)、この方法で得られる生成物は、カルボン酸ではなくエ  
10 ステル又はラクトン化合物である。

また、極性溶媒を用い、シクロヘキサノンと過酸化水素との均一溶液を予め調製しておき、この均一溶液を周期律表第 6 族の金属酸化物等の触媒の存在下で反応させてアジピン酸を製造する方法が提案されている (特開昭 54-13572  
0 号公報)。

15 しかしながら、この方法によるアジピン酸の収率はせいぜい 50%程度と推定され、工業的なカルボン酸の製造方法としては未だ充分なものとはいえず、また過酸化水素水溶液にシクロヘキサノンを溶解させて均一溶液とするために、酢酸や  $t$ -ブチルアルコールなどの極性溶媒の使用が不可欠とされていることから、目的生成物であるアジピン酸を単離する際にその除去手段が必要となり、反応操作や  
20 装置が煩雑となる上、極性有機溶媒自身の環境及び人体への影響・毒性も指摘されるに至っている。

#### 発明の開示

本発明は、上記のような従来技術の問題点を克服するためになされたものであ  
25 って、温和な反応条件下で、脂環式アルコール類又は脂環式ケトン類からカルボン酸を高収率で得ることができると共に反応操作が簡便で反応終了後の溶媒除去操作を不要とし、かつ環境や人体への影響・毒性がきわめて小さい、脂環式アルコール類又は脂環式ケトン類と過酸化水素水溶液との反応による安全かつ簡便で効率的なカルボン酸の製造方法を提供することをその目的とする。

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究した結果、脂環式アルコール又は脂環式ケトン類の極性溶媒溶液と過酸化水素水溶液との均一溶液系で酸化反応を行う従来の反応方法に代えて、過酸化水素水溶液と脂環式アルコール油性又は脂環式ケトン油性溶液との不均一溶液系を用いる反応を選定すると、従来の

5 常識的な技術的知見とは異なり、対応するカルボン酸が高収率で安全かつ簡便に製造し得ることを見だし、本発明を完成するに至った。

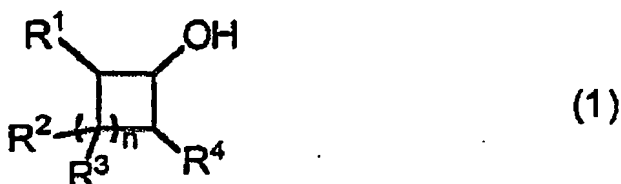
即ち、本発明によれば、以下の発明が提供される。

(1) 脂環式アルコール油性溶液又は脂環式ケトン油性溶液と過酸化水素水溶液とを、周期律表第6族金属化合物を含む触媒の存在下、不均一溶液系で反応させることを特徴とするカルボン酸の製造方法。

10

(2) 周期律表第6族金属化合物が、クロム、モリブデン及びタングステンから選ばれた少なくとも一種の金属化合物であることを特徴とする上記(1)に記載のカルボン酸の製造方法。

(3) 脂環式アルコールが下記一般式(1)

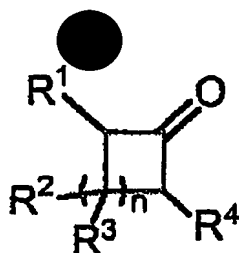


(式中、nは1～18の整数を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数3～7のシクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アシル基またはアシロキシ基を示し、同一でも相異なってもよい。また、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>とR<sup>3</sup>、R<sup>1</sup>とR<sup>4</sup>、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>、R<sup>2</sup>とR<sup>4</sup>又はR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は互いに結合して炭素環を形成していてもよく、更にこれらの環は炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数3～7のシクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、カルボキシル基またはハロゲン原子で置換されていてもよい。)

15

20

(4) 脂環式ケトンが下記一般式(2)



(2)

(式中、 $n$  は 1 ～ 18 の整数を示し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基、炭素数 3 ～ 7 のシクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アシル基またはアシロキシ基を示し、同一でも相異なっているいてもよい。また、 $R^1$  と  $R^2$ 、 $R^1$  と  $R^3$ 、 $R^1$  と  $R^4$ 、 $R^2$  と  $R^3$ 、 $R^2$  と  $R^4$  又は  $R^3$  と  $R^4$  は互いに結合して炭素環を形成しているてもよく、更にこれらの環は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基、炭素数 3 ～ 7 のシクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、カルボキシ基またはハロゲン原子で置換されているてもよい。)

で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のカルボン酸の製造法。

(5) カルボン酸がグルタル酸又はアジピン酸であることを特徴とする上記 (1) 乃至 (4) 何れかに記載のカルボン酸の製造方法。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明に係る過酸化水素を用いる脂環式アルコール又は脂環式ケトンの酸化反応によるカルボン酸の製造方法は、該酸化反応を、周期律表第 6 族金属化合物を含む触媒の存在下、過酸化水素水溶液と脂環式アルコール又は脂環式ケトン油性溶液との不均一溶液中で行うことを特徴としている。

従来、液液反応においては、原料同士、あるいは原料と酸化剤、反応促進剤などの反応試薬とが相溶性を持たない場合には、反応を円滑に進めるために原料と反応試薬等とが相互に溶解する溶媒を用いて、両者の均一な溶液を予め調製し、しかる後反応させるプロセスが選択率、収率などの点で有利であるとされていた。

脂環式アルコールや脂環式ケトンと過酸化水素との反応によるカルボン酸の合

成反応においても、前記したように、この発想が踏襲され、特開昭54-135720号公報記載の発明においても、酢酸やメープチルアルコールのような極性溶媒を用い、シクロヘキサノール又はシクロヘキサンノンと過酸化水素との均一溶液を予め調製しておき、この均一溶液を周期律表第6族の金属酸化物等の触媒の存在下で反応させてアジピン酸を製造するプロセスが採られている。

本発明者等は、かかる酸化反応を更に効率的にかつ環境・人体の保護の観点から、種々様々な研究・実験、理論的考察を模索した結果、この過酸化水素を酸化剤とする脂環式アルコール又は脂環式ケトンとの酸化反応は、従来の技術常識とは異なり、均一溶液系ではなく、脂環式アルコール油性溶液又は脂環式ケトンと過酸化水素水溶液との不均一溶液系で行なった場合には、カルボン酸の収率が著しく向上し、しかも環境負荷の軽減に著しく貢献することを知見した。このような知見は従来の技術常識では到底予期できるものではなく、本発明者の弛まぬ実験研究の積み重ねによってはじめて見い出された特異的な現象である。

本発明の不均一溶液系での酸化反応が、カルボン酸の大幅な収率アップにつながる理論的解明は現時点では明らかとなっていないが、油性溶液中では触媒活性種の溶媒和による活性低下が起こらない、或いは何らかの理由によって水-油相界面で反応が大幅に促進される等に起因するところが多いものと推定される。

本発明方法で用いる原料としては、従来公知の一般的な脂環式アルコール又は脂環式ケトンを使用することができ、特に制限されるものではないが、脂環式アルコールとしては、下記一般式(1)で表される脂環式アルコールが好ましく用いられる。



(式中、 $n$ は1～18の整数を示し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数3～7のシクロアルキル基、アリール基、アラルキル

基、アシル基またはアシロキシ基を示し、同一でも相異なっているいてもよい。また、 $R^1$ と $R^2$ 、 $R^1$ と $R^3$ 、 $R^1$ と $R^4$ 、 $R^2$ と $R^3$ 、 $R^2$ と $R^4$ 又は $R^3$ と $R^4$ は互いに結合して炭素環を形成していてもよく、これらの環は炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数3～7のシクロアルキル基、アリール基、アラ

5 キル基、カルボキシ基またはハロゲン原子で置換されていてもよい。)

一般式(I)で表される脂環式アルコールの具体例としては、例えば、シクロブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘプタノール、シクロオクタノール、シクロノナノール、シクロデカノール、シクロウンデカノール、シクロドデカノール、シクロトリデカノール、シクロテトラデカノール、

10 シクロペンタデカノール、シクロヘキサデカノール、シクロヘプタデカノール、シクロオクタデカノール、シクロノナデカノール、シクロイコサノール、シクロヘニコサノール、1-メチルシクロペンタノール、2-メチルシクロペンタノール、1,2-ジメチルシクロペンタノール、1,3-ジメチルシクロペンタノール、1,4-ジメチルシクロペンタノール、2,3-ジメチルシクロペンタノール、

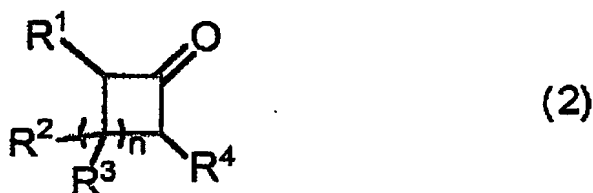
15 1,2,3-トリメチルシクロペンタノール、1,2,4-トリメチルシクロペンタノール、1,2,3,4-テトラメチルシクロペンタノール、1-メチルシクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノール、1,2-ジメチルシクロヘキサノール、1,3-ジメチルシクロヘキサノール、1,4-ジメチルシクロヘキサノール、1,5-ジメチルシクロヘキサノール、2,3-ジメチルシクロヘキサノール、2,4-ジメチルシクロヘキサノール、1,2,3-トリメチルシクロヘキサノール、1,2,4-トリメチルシクロヘキサノール、1,2,5-トリメチルシクロヘキサノール、1,3,4-トリメチルシクロヘキサノール、1,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、2,3,4-トリメチルシクロヘキサノール、1,2,3,4-テトラメチルシクロヘキサノール、1,2,3,5-テトラメチルシクロヘキサノール、1,2,4,5-テトラメチルシクロヘキサノール、1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロヘキサノール、1-メチルシクロヘプタノール、1-メチルシクロオクタノール、1-メチルシクロノナノール、1-メチルシクロデカノール、1-メチルシクロウンデカノール、1-メチルシクロドデカノール、1-メチルシクロトリデカノール、1-メチルシクロテトラデカノール、

25



1-メチルシクロペンタデカノール、1-メチルシクロヘキサデカノール、1-メチルシクロヘプタデカノール、1-メチルシクロオクタデカノール、1-メチルシクロノナデカノール、1-メチルシクロイコサノール、1-メチルシクロヘニコサノール、1-フェニルシクロヘキサノール、1-ベンジルシクロヘキサノール、1,2-シクロヘキサンジオール、1-クロロシクロペンタノール、1-ブロモシクロペンタノール、1-クロロシクロヘキサノール、1-ブロモシクロヘキサノール、シクロペンタノール-1-カルボン酸、シクロヘキサノール-1-カルボン酸、1-アセチルシクロペンタノール、1-アセチルシクロヘキサノール等が挙げられる。本発明で好ましく使用されるアルコールはシクロペンタノール、シクロヘキサノールである。

本発明方法で用いる脂環式ケトンとしては、従来公知の一般的な脂環式ケトンを使用することができ、特に制限されるものではないが、下記一般式(2)で表される脂環式ケトンが好ましく用いられる。



(式中、nは1～18の整数を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数3～7のシクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アシル基またはアシロキシ基を示し、同一でも相異なってもよい。また、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>とR<sup>3</sup>、R<sup>1</sup>とR<sup>4</sup>、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>、R<sup>2</sup>とR<sup>4</sup>又はR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は互いに結合して炭素環を形成していてもよく、これらの環は炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数3～7のシクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、カルボキシル基またはハロゲン原子で置換されていてもよい。)

一般式(2)で表される脂環式ケトンの具体例としては、例えば、シクロブタンオン、シクロペンタンオン、シクロヘキサノン、シクロヘプタンオン、シクロオクタノン、シクロノナンオン、シクロデカノン、シクロウンデカノン、シクロドデカノ

ン、シクロトリデカノン、シクロテトラデカノン、シクロペンタデカノン、シクロヘキサデカノン、シクロヘプタデカノン、シクロオクタデカノン、シクロノナデカノン、シクロイコサノン、シクロヘニコサノン、1-メチルシクロペンタノン、2-メチルシクロペンタノン、1,2-ジメチルシクロペンタノン、1,3-ジメチルシクロペンタノン、1,4-ジメチルシクロペンタノン、2,3-ジメチルシクロペンタノン、1,2,3-トリメチルシクロペンタノン、1,2,4-トリメチルシクロペンタノン、1,2,3,4-テトラメチルシクロペンタノン、1-メチルシクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、3-メチルシクロヘキサノン、1,2-ジメチルシクロヘキサノン、1,3-ジメチルシクロヘキサノン、1,4-ジメチルシクロヘキサノン、1,5-ジメチルシクロヘキサノン、2,3-ジメチルシクロヘキサノン、2,4-ジメチルシクロヘキサノン、1,2,3-トリメチルシクロヘキサノン、1,2,4-トリメチルシクロヘキサノン、1,2,5-トリメチルシクロヘキサノン、1,3,4-トリメチルシクロヘキサノン、1,3,5-トリメチルシクロヘキサノン、2,3,4-トリメチルシクロヘキサノン、1,2,3,4-テトラメチルシクロヘキサノン、1,2,3,5-テトラメチルシクロヘキサノン、1,2,4,5-テトラメチルシクロヘキサノン、1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロヘキサノン、1-メチルシクロヘプタノン、1-メチルシクロオクタノン、1-メチルシクロノナノン、1-メチルシクロデカノン、1-メチルシクロウンデカノン、1-メチルシクロドデカノン、1-メチルシクロトリデカノン、1-メチルシクロテトラデカノン、1-メチルシクロペンタデカノン、1-メチルシクロヘキサデカノン、1-メチルシクロヘプタデカノン、1-メチルシクロオクタデカノン、1-メチルシクロノナデカノン、1-メチルシクロイコサノン、1-メチルシクロヘニコサノン、1-フェニルシクロヘキサノン、1-ベンジルシクロヘキサノン、1,2-シクロヘキサンジオン、1-ヒドロキシシクロヘキサノン、1-クロロシクロペンタノン、1-ブロモシクロペンタノン、1-クロロシクロヘキサノン、1-ブロモシクロヘキサノン、シクロペンタノン-1-カルボン酸、シクロヘキサノン-1-カルボン酸、1-アセチルシクロペンタノン、1-アセチルシクロヘキサノン等が挙げられる。本発明で好ましく使用されるケトンは、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノ

ン等である。

本発明においては、上記したように、温和な反応条件下で、脂環式アルコール又は脂環式ケトンからカルボン酸を高収率で得ることができると共に反応操作が簡便で反応終了後の溶媒除去操作を不要とし、かつ環境や人体への影響・毒性がきわめて小さい、脂環式アルコール類又は脂環式ケトン類と過酸化水素水溶液との反応による安全かつ簡便で効率的なカルボン酸の製造方法を提供することをその目的としていることから、上記酸化反応を可能な限り有機溶媒を使用することなく不均一溶液系で行うことが極めて重要となる。

したがって、上記した脂環式アルコール又は脂環式ケトンは、酸化剤である過酸化水素水溶液相とは分相となるようにできればそれ自体の油性溶液として用いることが必要である。

脂環式アルコール又は脂環式ケトンの油性溶液としては、脂環式アルコール又は脂環式ケトンそれ自体の油性溶液の他、水と相溶のない炭化水素などの非極性溶媒中に溶解させた脂環式アルコール又は脂環式ケトンの油性溶媒溶液が挙げられるが、前記した環境負荷の軽減や溶媒除去操作の観点からみて、脂環式アルコール又は脂環式ケトンそれ自体の油性溶液を用いることが最も望ましい。

本発明方法で用いる酸化剤は、過酸化水素であり、実施に当たってはその水溶液の形態で用いられる。過酸化水素水溶液の濃度は、その濃度に応じて脂環式アルコール又は脂環式ケトンの酸化反応は生起するので、特に制限はないが、一般的には 1~80 重量%、好ましくは 30~60 重量%の範囲から選ばれる。

また、過酸化水素水溶液の使用量にも制限はないが、一般的には脂環式アルコールに対して 3.0~30.0 当量、好ましくは 3.3~8.0 当量の範囲から選ばれる。

本発明方法で用いる触媒は、周期律表第 6 族金属化合物を主体とするものである。このような金属化合物としては、クロム、モリブデン及びタングステンから選ばれた少なくとも一種の金属化合物を挙げることができる。

具体的には、クロム化合物としては、水中でクロム酸アニオンを生成するクロム化合物、例えばクロム酸、三酸化クロム、三硫化クロム、六塩化クロム、リンクロム酸、クロム酸アンモニウム、クロム酸カリウム二水和物、クロム酸ナトリウム二水和物等が挙げられるが、クロム酸、三酸化クロム、リンクロム酸が好ま

しい。

モリブデン化合物としては、水中でモリブデン酸アニオンを生成する化合物、例えばモリブデン酸、三酸化モリブデン、三硫化モリブデン、六塩化モリブデン、リンモリブデン酸、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸カリウム二水和物、モリブデン酸ナトリウム二水和物等が挙げられるが、モリブデン酸、三酸化モリブデン、リンモリブデン酸が好ましい。

タングステン化合物としては、水中でタングステン酸アニオンを生成する化合物であり、例えばタングステン酸、三酸化タングステン、三硫化タングステン、六塩化タングステン、リントングステン酸、タングステン酸アンモニウム、タングステン酸カリウム二水和物、タングステン酸ナトリウム二水和物等が挙げられるが、タングステン酸、三酸化タングステン、リントングステン酸が好ましい。

これらの周期律表第6族金属化合物は単独で使用しても、二種以上を併用しても良い。また、その使用量に特に制限はないが、通常、原料の脂環式アルコール又は脂環式ケトンに対して 0.0001～20 モル%、好ましくは 0.01～10 モル%の範囲から選ばれる。

本発明の製造方法で用いる触媒は、前記した周期律表第6族金属化合物が主体とするものであるが、必要に応じ、リン酸等の補助触媒等を使用することも可能である。

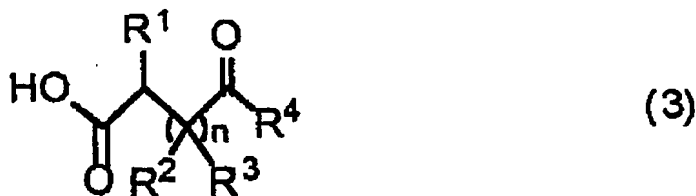
本発明方法の反応条件には、特に制約ないが、通常、反応は 30～120℃、好ましくは 50～100℃の範囲で行われる。反応圧力は常圧、加圧、減圧のいずれでも良いが、常圧で行うことが好ましい。

また、本発明の製造方法においては、反応系中で過酸化水素水溶液と脂環式アルコール又は脂環式ケトンとが不均一溶液を形成する方法であれば、原料、酸化剤及び触媒の添加順序や反応態様に特に制限はないが、通常、触媒を混合した過酸化水素水溶液に脂環式アルコール又は脂環式ケトンを添加し、あらかじめこれらの不均一混合物を形成しておき、ついでこれらを攪拌しながら反応させる方法が採られる。

本発明の製造方法においては、前記した特有な酸化反応プロセスを採ることにより、たとえば、脂環式アルコールからこれに対応するグルタル酸やアジピン酸

などのカルボン酸を高収率で得ることができる。

具体的には、前記一般式（１）の脂環式アルコール及び前記一般式（２）において、 $R^4$ が水素原子、ヒドロキシ基又はハロゲン原子であるアルコールからは、下記一般式（３）



(式中、 $n$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は前記と同じ意味を表す。)

で表されるジカルボン酸を得ることができる。

- 10 また、前記一般式（１）の脂環式アルコール及び一般式（２）の脂環式ケトンにおいて、 $R^4$ が水素原子、ヒドロキシ基又はハロゲン原子以外の基である場合には、下記一般式（４）



- 15 (式中、 $n$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は前記と同じ意味を表す。 $R^4$ はカルボキシル基、炭素数１～４のアルキル基、炭素数１～４のアルコキシ基、炭素数３～７のシクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アシル基またはアシロキシ基を示し、同一でも相異なつていてもよい。また、 $R^1$ と $R^2$ 、 $R^1$ と $R^3$ 、 $R^1$ と $R^4$ 、 $R^2$ と $R^3$ 、 $R^2$ と $R^4$ 又は $R^3$ と $R^4$ は互いに結合して炭素環を形成していてもよく、更にこれらの
- 20 環は炭素数１～４のアルキル基、炭素数１～４のアルコキシ基、炭素数３～７のシクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、カルボキシル基またはハロゲン原子で置換されていてもよい。)

で表されるケトカルボン酸を得ることができる。

本発明方法で得られるカルボン酸の具体例としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジオン酸、ブラシル酸、トリデカンジオン酸、テトラデカンジオン酸、ペンタデカンジオン酸、ヘキサデカンジオン酸、ヘプタデカンジオン酸、オクタデカンジオン酸、ノナデカンジオン酸、イコサンジオン酸、ヘニコサンジオン酸、5 5-オキソヘキサン酸、2-メチルグルタル酸、4-メチル-5-オキソヘキサン酸、3-メチル-5-オキソヘキサン酸、2-メチル-5-オキソヘキサン酸、2,3-ジメチルグルタル酸、3,4-ジメチル-5-オキソヘキサン酸、2,4-ジメチル-5-オキソヘキサン酸、2,3-ジメチル-5-オキソヘキサン酸、10 2,3,4-トリメチル-5-オキソヘキサン酸、6-オキソヘプタン酸、2-メチルアジピン酸、3-メチルアジピン酸、5-メチル-6-オキソヘプタン酸、4-メチル-6-オキソヘプタン酸、3-メチル-6-オキソヘプタン酸、2-メチル-6-オキソヘプタン酸、2,3-ジメチルアジピン酸、2,4-ジメチルアジピン酸、4,5-ジメチル-6-オキソヘプタン酸、3,5-ジメチル-6-オキソヘプタン酸、15 2,5-ジメチル-6-オキソヘプタン酸、2,3-ジメチル-6-オキソヘプタン酸、3,4-ジメチル-6-オキソヘプタン酸、2,4-ジメチル-6-オキソヘプタン酸、2,3,4-トリメチルアジピン酸、3,4,5-トリメチル-6-オキソヘプタン酸、2,4,5-トリメチル-6-オキソヘプタン酸、2,3,4-トリメチル-6-オキソヘプタン酸、2,3,5-トリメチル-6-オキソヘプタン酸、20 2,3,4,5-テトラメチル-6-オキソヘプタン酸、7-オキソオクタン酸、8-オキソノナン酸、9-オキソデカン酸、10-オキソウンデカン酸、11-オキソドデカン酸、12-オキソトリデカン酸、13-オキソテトラデカン酸、14-オキソペンタデカン酸、15-オキソヘキサデカン酸、16-オキソヘプタデカン酸、17-オキソオクタデカン酸、18-オキソノナデカン酸、25 19-オキソイコサン酸、20-オキソヘニコサン酸、21-オキソドコサン酸、6-フェニル-6-オキソヘキサン酸、7-フェニル-6-オキソヘプタン酸等が挙げられる。この中でも、グルタル酸、アジピン酸等が好ましく合成される。

本発明方法においては、前記反応終了後、生成したカルボン酸を含む混合液を

濃縮後、再結晶や蒸留、昇華等の通常の方法によって分離精製することにより、高収率、高選択率で目的とするカルボン酸を得ることができる。

### 実施例

本発明を以下の実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実

5 施例により何ら限定されるものではない。

#### 実施例 1

$\text{H}_2\text{WO}_4$  (25.0 mg, 0.100 mmol)、30%過酸化水素水溶液(5.1 mL, 44 mmol) 及びシクロペンタノール(0.91 mL, 10 mmol)を混合し、90°Cで20時間攪拌した。反応終了後、室温まで冷却した。グルタル酸の収率を、トリメチルシリルジアゾメタンでメチル化した後にピフェニルを内部標準として GLC で決定したところ、91%であった。

#### 実施例 2

$\text{H}_2\text{WO}_4$  (25.0 mg, 0.100 mmol)、30%過酸化水素水溶液(5.1 mL, 44 mmol) 及びシクロヘキサノール(1.06 mL, 10 mmol)を混合し、90°Cで20時間攪拌した。実施例 15 1と同様の操作を行い GLC による定量を行ったところ、アジピン酸の収率は 89%であった。

#### 実施例 3

$\text{H}_2\text{WO}_4$  (2.50 g, 0.010 mol)、30%過酸化水素水溶液(510 mL, 4.4 mol) 及びシクロヘキサノール(101 mL, 1.0 mol)を混合し、90 °Cで20時間攪拌した。0 °Cにて一晩静置したところ、白色結晶が析出した。得られた結晶を減圧ろ過によりろ別し、冷水(20 mL)で洗浄した。ヨウ化カリウムデンプン紙を用いてろ液が過酸化水素反応を示さないことを確認し、真空乾燥を行った。アジピン酸の白色結晶が 85% (125 g, 0.85 mol)の収率で得られた。

#### 実施例 4

25  $\text{H}_2\text{WO}_4$  (25.0 mg, 0.100 mmol)、30%過酸化水素水溶液(3.7 mL, 33 mmol) 及びシクロペンタノン(1.0 mL, 10 mmol)を混合し、90°Cで20時間攪拌した。反応終了後、室温まで冷却した。グルタル酸の収率を、トリメチルシリルジアゾメタンでメチル化した後にピフェニルを内部標準として GLC で決定したところ、98%であった。

## 実施例 5

H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (25.0 mg, 0.100 mmol)、30%過酸化水素水溶液(5.1 mL, 44 mmol) 及びシクロヘキサノン(1.0 mL, 10 mmol)を混合し、90 °Cで 20 時間攪拌した。実施例 1 と同様の操作を行い GLC による定量を行ったところ、アジピン酸の収率は 99 % であつた。

## 実施例 6

H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (2.50 g, 0.010 mol)、30%過酸化水素水溶液(370 mL, 3.3 mol) 及びシクロヘキサノン(100 mL, 0.966 mol)を混合し、90°Cで 20 時間攪拌した。0°C にて一晩静置したところ、白色結晶が析出した。得られた結晶を減圧ろ過によりろ別し、冷水(20 mL)で洗浄した。ヨウ化カリウムデンプン紙を用いてろ液が過酸化水素反応を示さないことを確認し、真空乾燥を行った。アジピン酸の白色結晶が 92 % (130 g, 0.899 mol)の収率で得られた。

## 実施例 7

H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (25.0 mg, 0.100 mmol)、30%過酸化水素水溶液(3.7 mL, 33 mmol) 及びシクロヘプタノン(1.2 mL, 10 mmol)を混合し、90 °Cで 20 時間攪拌した。実施例 1 と同様の操作を行い GLC による定量を行ったところ、ピメリン酸の収率は 81 %であつた。

## 実施例 8

H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (25.0 mg, 0.100 mmol)、30%過酸化水素水溶液(3.7 mL, 33 mmol) 及びシクロオクタノン(1.3 mL, 10 mmol)を混合し、90 °Cで 20 時間攪拌した。実施例 1 と同様の操作を行い GLC による定量を行ったところ、スベリン酸の収率は 85 %であつた。

## 比較例 1

実施例 2 において、シクロヘキサノールに代えて、*t*-ブチルアルコール(3 mL) に溶かしたシクロヘキサノール(1.06 mL, 10 mmol) 溶液を用い、均一溶液中での酸化反応を実施例 2 に準じた操作で行い、GLC による定量を行ったところ、アジピン酸の収率は 52 %であつた。

## 比較例 2

実施例 5 において、シクロヘキサノンに代えて、*t*-ブチルアルコール(3 mL)



に溶かしたシクロヘキサノン(1.0 mL, 10 mmol) 溶液を用い、均一溶液中での酸化反応を実施例 2 に準じた操作で行い、GLC による定量を行ったところ、アジピン酸の収率は 52% であった。

#### 産業上の利用可能性

- 5      本発明方法によれば、可塑剤、潤滑剤、伝熱媒体、誘電媒体、繊維、共重合体、塗料樹脂、界面活性剤、防カビ薬、殺虫剤、接着剤等として化学工業をはじめ、各種の産業分野で幅広く用いられる有用な物質であるジエステル、ポリエステル及びポリアミドの合成における重要な中間体である、グルタル酸やアジピン酸などのカルボン酸を、温和な反応条件下で、かつ高収率で得ることができる。
- 10     また、本発明方法は、有機溶媒、酸及び塩基は使用しないため、反応操作が簡便で反応終了後の溶媒除去操作等を不要とすると共に環境や人体への影響・毒性がきわめて小さく、環境に対する負荷を軽減する効果も有し、安全かつ簡便で効率的にカルボン酸を製造することができる。

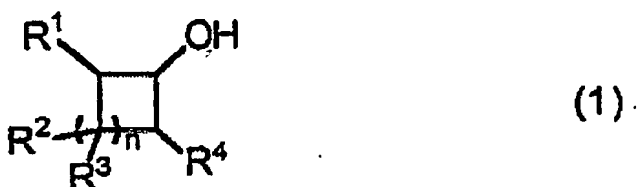
- したがって、本発明方法は工業的に多大な効果をもたらす発明といえる。
- 15     ける。

## 請求の範囲

1. 脂環式アルコール油性溶液又は脂環式ケトン油性溶液と過酸化水素水溶液とを、周期律表第6族金属化合物を含む触媒の存在下、不均一溶液系で反応させることを特徴とするカルボン酸の製造方法。

2. 周期律表第6族金属化合物が、クロム、モリブデン及びタングステンから選ばれた金属化合物の少なくとも一種であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のカルボン酸の製造方法。

3. 脂環式アルコールが下記一般式(1)

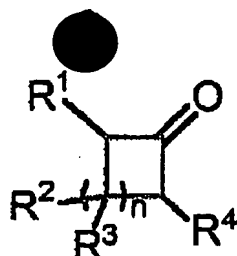


10

(式中、n は 1～18 の整数を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup> は、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、炭素数 3～7 のシクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アシル基またはアシロキシ基を示し、同一でも相異なっているいてもよい。また、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>とR<sup>3</sup>、R<sup>1</sup>とR<sup>4</sup>、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>、R<sup>2</sup>とR<sup>4</sup>又はR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は互いに結合して炭素環を形成していてもよく、更にこれらの環は炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、炭素数 3～7 のシクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、カルボキシ基またはハロゲン原子で置換されていてもよい。)

で表される化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載のカルボン酸の製造方法。

4. 脂環式ケトンが下記一般式(2)



(2)

(式中、 $n$  は 1 ～ 18 の整数を示し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基、炭素数 3 ～ 7 のシクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アシル基またはアシロキシ基を示し、同一でも相異なってもよい。また、 $R^1$  と  $R^2$ 、 $R^1$  と  $R^3$ 、 $R^1$  と  $R^4$ 、 $R^2$  と  $R^3$ 、 $R^2$  と  $R^4$  又は  $R^3$  と  $R^4$  は互いに結合して炭素環を形成していてもよく、更にこれらの環は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基、炭素数 3 ～ 7 のシクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、カルボキシ基またはハロゲン原子で置換されていてもよい。)

で表される化合物であることを特徴とする請求の範囲第 1 項又は第 2 項に記載のカルボン酸の製造法。

5. カルボン酸がグルタル酸又はアジピン酸であることを特徴とする請求の範囲第 1 項乃至第 4 項何れかに記載のカルボン酸の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

JP03/09376

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07C51/31, C07C55/12, C07C55/14, C07C55/16, C07C55/02//  
B01J23/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07C51/31, C07C55/02-55/21, B01J23/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 54-135720 A (Yasutaka ISHII), 22 October, 1979 (22.10.79), Claims; examples (Family: none)	1-5
A	JP 43-19286 B (Kotozu Ltd.), 21 August, 1968 (21.08.68), Claims; examples (Family: none)	1-5
P, X	ZHANG Shi-gang et al., 'Green Catalytic Oxidation of Cyclohexanone to Adipic Acid.', Science & Technology in Chemical Industry, 2002, Vol.10, No.5, pages 4 to 6, 16	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not  
 considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing  
 date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
 cited to establish the publication date of another citation or other  
 special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
 means  
 "P" document published prior to the international filing date but later  
 than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
 priority date and not in conflict with the application but cited to  
 understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
 step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
 considered to involve an inventive step when the document is  
 combined with one or more other such documents, such  
 combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
27 October, 2003 (27.10.03)

Date of mailing of the international search report  
11 November, 2003 (11.11.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07C51/31, C07C55/12, C07C55/14, C07C55/16,  
C07C55/02 // B01J23/30

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07C51/31, C07C55/02-55/21, B01J23/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 54-135720 A (石井康敬) 1979. 10. 22 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-5
A	J P 43-19286 B (コートーズ・リミテッド) 196 8. 08. 21, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-5
P X	ZHANG Shi-gang et.al., 'Green Catalytic Oxidation of Cyclohexanone to Adipic Acid.', Science & Technology in Chemical Industry, 2002, Vol. 10, No. 5, p4-6, 16	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 10. 03

国際調査報告の発送日

11.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 千弥子



4H

9356

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**